

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 24 January 2001 (24.01.01)	
<b>International application No.</b> PCT/JP00/04208	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 177-PCT/6001
<b>International filing date (day/month/year)</b> 27 June 2000 (27.06.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 09 July 1999 (09.07.99)
<b>Applicant</b> ISHIKURA, Takefumi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 06 December 2000 (06.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Maria Kirchner  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SUMIYOSHI, Takio  
Tamachi-Goto Bldg.  
10-5, Shiba 4-chome  
Minato-ku  
Tokyo 108-0014  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 24 April 2001 (24.04.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 177-PCT/6001	
International application No. PCT/JP00/04208	International filing date (day/month/year) 27 June 2000 (27.06.00)

1. The following indications appeared on record concerning: <input type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative	
Name and Address 1) SUMIYOSHI, Takio 2) NUMAGATA, Yoshiaki 3) NUMAGATA, Yasue 4) NAKAMURA, Osami Shibamura Building 42-1, Shiba 3-chome Minato-ku Tokyo 105-0014 Japan	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 03 5476 7300
	Facsimile No. 03 5476 7301
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address 1) SUMIYOSHI, Takio 2) NUMAGATA, Yoshiaki 3) NUMAGATA, Yasue 4) NAKAMURA, Osami SUMIYOSHI, Takio Tamachi-Goto Bldg. 10-5, Shiba 4-chome Minato-ku Tokyo 108-0014 Japan	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 03 5476 7300
	Facsimile No. 03 5476 7301
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to: <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority <input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Shinji IGARASHI Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04208

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, 21/205, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, 21/20 - 21/208, H05B33/00 - 33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
Y	WO, 99/34646, A (TOKYO GAS CO., LTD.), 08 July, 1999 (08.07.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
Y	EP, 0 918 100, A1 (Agency of Industrial Science and Technology), 26 May, 1999 (26.05.99) & JP, 11-157990, A	1-17
Y	JP, 2-17631, A (Osaka Diamond Ind. Co., ltd.), 22 January, 1990 (22.01.90), page 4, lower right column, line 5 to page 5, upper right column, line 17 (Family: none)	1-17
Y	JP, 5-140550, A (Hitachi, Ltd.), 08 June, 1993 (08.06.93), Par. No. 0018 (Family: none)	1-17
Y	EP, 0 390 209, A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.), 03 October, 1990 (03.10.90), abstract & JP, 2-260470, A	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 September, 2000 (14.09.00)Date of mailing of the international search report  
26 September, 2000 (26.09.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04208

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-165074, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 17 July, 1991 (17.07.91), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
A	EP, 0 377 320, A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 11 July, 1990 (11.07.90), Full text; all drawings & JP, 3-165580, A & DE, 68928319, C	1-17
A	JP, 4-240784, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 August, 1992 (28.08.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
A	JP, 7-307487, A (Kobe Steel, Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-17





35

## 特 許 協 力 条 約

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 18 SEP 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 177-PCT/6001	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04208	国際出願日 (日.月.年) 27.06.00	優先日 (日.月.年) 09.07.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>7</sup> H01L33/00, 21/205, H05B33/14		
出願人(氏名又は名称) 東京瓦斯株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 06.12.00	国際予備審査報告を作成した日 30.08.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 近藤 幸浩 印	2K 8422
電話番号 03-3581-1101 内線 3253		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

## 新規性(N)

請求の範囲 1-17

有

請求の範囲

無

## 進歩性(IS)

請求の範囲 3, 4, 10, 14-17

有

請求の範囲 1, 2, 5-9, 11-13

無

## 産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-17

有

請求の範囲

無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1, 2, 5, 7-9および11-13は、国際調査報告で引用された文献1(WO, 99/34646, A(TOKYO GAS CO., LTD.)8.7月.1999(08.07.99)), 2(EP, 0 918 100, A1(Agency of Industrial Science and Technology)26.5月.1999(26.05.99); 特にparagraph0026参照), 3(JP, 2-17631, A(大阪ダイヤモンド工業)22.1月.1990(22.01.90))および4(JP, 5-140550, A(株式会社日立製作所)8.6月.1993(08.06.93))により進歩性を有しない。文献2, 3および4にも示されているようにダイヤモンド結晶を気相合成することは周知慣用技術であり、文献1に記載された素子のダイヤモンドを気相合成により成長すること自体は当業者に自明である。

文献1(第10頁, 第11-13行)には「また、気相合成の膜/粒子や衝撃圧縮結晶においても、現状ではやはり大量の不純物や格子欠陥を含んでおり、電流注入を行っても、自由励起子再結合発光を示さない。」との記載があるが、この記載は気相合成法により形成されたダイヤモンドを用いて電流注入による自由励起子再結合発光素子を構成することが原理的に不可能であることを示すものではなく、引用文献1が著された当時の、気相合成法により形成されたダイヤモンドの質についての著者自身の状況認識に基づいて記載されたものと認められる。その一方、特に前記引用文献2には気相合成法により235nmのCL発光が得られる極めて良質なダイヤモンド膜が形成されることが示されているので、前記引用文献1の記載に係わらず、気相合成法により形成されたダイヤモンドを用いて電流注入による自由励起子再結合発光素子を構成すること自体は当業者に自明である。

請求の範囲6は、上記文献1-4および国際調査報告で引用された文献5(EP, 0 390 209, A2(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)03.10月.1990(03.10.90))により進歩性を有しない。ダイヤモンドを気相合成法によってホモエピタキシャル成長させることが文献5に示されており、この技術を文献1に示された素子の形成にあたり用いることは当業者に自明である。

請求の範囲3, 4, 10および14-17に記載された発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献に対しても進歩性を有する。国際調査報告で引用された各文献には、請求の範囲3, 4, 10および14-17に記載された諸数値条件が示されておらず、しかもその点は当業者といえども容易に想到し得ないものである。



## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 177-PCT/6001	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04208	国際出願日 (日.月.年) 27.06.00	優先日 (日.月.年) 09.07.99
出願人(氏名又は名称) 東京瓦斯株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, 21/205, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, 21/20 - 21/208, H05B33/00 - 33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1965-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2000
日本国実用新案登録公報	1996-2000
日本国登録実用新案公報	1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 99/34646, A (TOKYO GAS CO., LTD.) 8.7月.1999 (08.07.99) 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
Y	EP, 0.918 100, A1 (Agency of Industrial Science and Technology) paragraph 0026 26.5月.1999 (26.05.99) & JP, 11-157990, A	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.09.00

国際調査報告の発送日

26.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

印

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253



C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-17631, A (大阪ダイヤモンド工業) 22. 1月. 1990 (22. 01. 90) 第4頁右下欄第5行 - 第5頁右上欄第17行 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 5-140550, A (株式会社日立製作所) 8. 6月. 1993 (08. 06. 93) 段落0018 (ファミリーなし)	1-17
Y	EP, 0 390 209, A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 03. 10月. 1990 (03. 10. 90) abstract & JP, 2-260470, A	6
A	JP, 3-165074, A (出光石油化学株式会社) 17. 7月. 1991 (17. 07. 91) 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
A	EP, 0 377 320, A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 11. 7月. 1990 (11. 07. 90) 全文, 全図 & JP, 3-165580, A & DE, 68928319, C	1-17
A	JP, 4-240784, A (住友電気工業株式会社) 28. 8月. 1992 (28. 08. 92) 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, 7-307487, A (株式会社神戸製鋼所) 21. 11月. 1995 (21. 11. 95) 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17



3T  
Translation  
10/019308

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 177-PCT/6001	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04208	International filing date (day/month/year) 27 June 2000 (27.06.00)	Priority date (day/month/year) 09 July 1999 (09.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01L 33/00, 21/205, H05B 33/14		
Applicant TOKYO GAS CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 06 December 2000 (06.12.00)	Date of completion of this report 30 August 2001 (30.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



**I. Basis of the report****1. With regard to the **elements** of the international application:\***

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

**2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.**

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

**3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:**

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

**4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:**

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

**5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\***

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.





**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	3,4,10,14-17	YES
	Claims	1,2,5-9,11-13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

The subject matter of claims 1, 2, 5, 7 to 9 and 11 to 13 does not appear to involve an inventive step on account of document 1 [WO, 99/34646, A (TOKYO GAS CO., LTD.), 8 July 1999 (08.07.99)], document 2 [EP, 0918100, A1 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 26 May 1999 (26.05.99), particularly paragraph 0026], document 3 [JP, 2-17631, A (OSAKA DIAMOND INDUSTRIES), 22 January 1990 (22.01.90)], and document 4 [JP, 5-140550, A (HITACHI, LTD.), 8 June 1993 (08.06.93)] cited in the ISR. Vapor-phase formation of diamond crystal is well known and commonly used art, as indicated in documents 2, 3, and 4, and growing the diamond device described in document 1 by vapor phase synthesis itself appears to be obvious to a person skilled in the art.

Document 1 states (on page 10, lines 11-13) that "Also, vapor-phase synthesis films/particles and shock-compression crystals currently contain a rather large quantity of impurities or lattice defects, and free-exciton recombination emission is not exhibited, even when current is injected." However, this description does not indicate that it is impossible in principle to use a diamond formed by the vapor-phase process to constitute a device that exhibits free-exciton recombination emission when current is injected; it appears to be a description based on the writer's own contemporary understanding of the nature of diamonds formed by the vapor-phase process at the time document 1 was written. Meanwhile, the aforesaid document 2 in particular describes the formation of an extremely high-quality diamond film that produced 235-nm CL emission through the vapor-phase process, so regardless of the description of the aforesaid document 1, using a diamond formed by the vapor-phase process to constitute a device that exhibits free-exciton recombination emission itself appears to be obvious to a person skilled in the art.

The subject matter of claim 6 does not appear to involve an inventive step on account of the aforesaid documents 1-4 and document 5 [EP, 0390209, A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.), 03 October 1990 (03.10.90)] cited in the ISR. Inducing homoepitaxial growth of diamond using the vapor-phase process is described in document 5, and applying this art when forming the device described in document 1 would be obvious to a person skilled in the art.

The subject matter of claims 3, 4, 10, and 14-17 appears to involve an inventive step with regard to the documents cited in the ISR. None of the documents cited in the ISR indicates the numerical parameters described in claims 3, 4, 10, and 14-17, and this point does not appear to be easy to conceive, even for a person skilled in the art.

RECEIVED  
APR - 3 2007  
OIP/E/JCWS

## 明 細 書

## ダイヤモンド紫外線発光素子

## 5 技術分野

本発明は、光情報記録／読出処理、フォトリソグラフィ、光加工、蛍光体励起光源等の分野で用いることが可能な紫外線を発する、気相合成ダイヤモンドを用いたダイヤモンド紫外線発光素子に関する。

## 10 背景技術

紫外線は、波長が短いことからこれを用いた微細加工が可能となり、例えば、光記録／読出処理に用いて記録密度を上げる、半導体微細加工装置に用いて実装密度を上げる等のさまざまな需要がある。

- この紫外線の光源としては、重水素ランプやエキシマ・レーザなどが挙げられる。
- 15 しかし、重水素ランプは紫外線発光が低効率で、低輝度である。また、エキシマ・レーザは、ガスを用いているために、大型でかつ水冷が必要で取り扱い不便であり、危険物質（ハロゲン）を使用するものもある。このように、従来の紫外光源には、いろいろ使用上の不便があった。

- また、ダイヤモンドも紫外線を発光する材料として知られていた。このダイヤモンド
- 20 紫外線発光素子は、小型で高効率、高輝度であり、かつ安全性にも優れている。

従来のダイヤモンド発光素子としては、例えば（１）特開平４－２４０７８４号公報、（２）特開平７－３０７４８７号公報、（３）特開平８－３３０６２４号公報等に記載されている。

- これらの従来のダイヤモンド発光素子は、ダイヤモンドにホウ素をドーピングしている。
- 25 これらの従来のダイヤモンド発光素子の紫外線発光は、不純物または格子欠陥に起因する紫外線発光が支配的であり、ダイヤモンド固有の波長の短い２３５ nmで発光する自由励起子再結合発光は支配的ではなかった。

- さらに、これらの刊行物には、自由励起子再結合発光についての説明があるが、これはダイヤモンドの特性を確認するために、外部から電子線を照射して発光させるカ
- 30 ソードルミネセンス（CL）法によって測定した結果を説明しているにすぎない。

- ダイヤモンド紫外線発光素子を考える場合、こうした不純物・欠陥起因の発光は固有発光より波長が長いために、短波長発光素子の機構としては不利である。また、発光強度を向上させるためには、高密度の欠陥もしくは高濃度の不純物を結晶に導入せねばならず、この結果として結晶品質が低下して紫外線発光の強度を低下させる。さ
- 35 らに、不純物・欠陥の導入で誘起された波長の異なる発光ピークが注入エネルギーの一部を消費してしまい、有用な紫外線発光の効率も低下させる。こうした理由で、不

純物・欠陥起因の発光は、電流注入型発光素子の機構としては実用的でない。

これに対し、自由励起子再結合発光は、各材料における固有の発光であり、一般にその材料から得られる発光の中で最も波長が短く、かつ状態密度も高いため、実用的な高輝度発光素子を実現する上で最も望ましい。ダイヤモンドにおいては、自由励起子再結合発光に関連する固有のスペクトルがCL法などの分析手法により調べられている。室温でのダイヤモンドの自由励起子再結合発光のエネルギーは波長229 nmに相当するが、実際には、235 nm、242 nm、249 nm、257 nm付近に現われるフォノンサイドバンド群の発光が主として観測される。一般的には、これらを全て含めて「自由励起子再結合発光」と呼ばれるが、特に紫外線発光素子として好適なのは、235 nm付近のエネルギーを有する発光であり、ここではこの発光を「自由励起子再結合発光」という。

#### 発明の開示

上述のように、これまでのダイヤモンド紫外線発光素子は、発光層を形成している発光層ダイヤモンド結晶の品質が十分でなく、多くの不純物や欠陥を含んでいた。このため、電流注入型発光素子として構成した場合、実用上最も有利な自由励起子再結合発光（波長235 nmなど）について、十分な発光強度を得ることができなかった。

本発明の目的は、ダイヤモンド固有の波長の短い自由励起子再結合発光が支配的な電流注入励起発光素子を、気相合成ダイヤモンドを用いて提供することにある。

例えば、特開平7-307487号公報に記載されている発光素子のスペクトルにおいては、ダイヤモンド本来の発光である自由励起子再結合発光（235 nm）の強度が、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光（238 nm）の強度に対して明らかに小さく、数分の1以下となっている。これに対し、本発明のダイヤモンド発光素子の場合には、自由励起子再結合発光が、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子の発光強度に対して大きく、強度比において数倍以上であることを特徴としており、これを以って、自由励起子再結合発光が支配的な紫外線発光と定義する。

図10を用いてこれを説明する。

図10は、本発明にかかるダイヤモンド発光素子と、従来のダイヤモンド発光素子の紫外領域における電流注入による発光状況を示す特性図である。実線は、本発明にかかるダイヤモンド発光素子の特性を、破線は従来のダイヤモンド発光素子の特性を示している。

図から明らかなように、本発明にかかるダイヤモンド発光素子は、自由励起子再結合発光による発光である235 nmに主ピークが出現しており、不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光である238 nmの強度に比して極めて大きくなっている。

しかしながら、従来のダイヤモンド発光素子は不純物・欠陥起因の一例である束縛励起子発光である238 nmに主ピークを生じ、自由励起子再結合発光による発光で

ある235 nmでは強度が小さくなっている。

すなわち、本発明では、自由励起子再結合発光が支配的な紫外線発光を得ることができる。

上記目的を達成するために、請求項1の発明は、ダイヤモンド紫外線発光素子において、電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的である素子とした。

請求項2の発明は、請求項1のダイヤモンド紫外線発光素子において、電流注入発光において自由励起子再結合発光が支配的であるとは、300 nm以下の波長域において自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より少なくとも2倍以上大きいと定義される。

請求項3の発明は、請求項1または請求項2のダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶中の窒素濃度を90 ppm以下とした。

請求項4の発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶の合成時におけるプラズマ中の窒素濃度が窒素原子数/炭素原子数比で200 ppm以下とした。

請求項5の発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶を、単結晶とした。

請求項6の発明は、請求項1ないし請求項5のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶を、ホモエピタキシャル成長させて得た気相合成ダイヤモンド結晶とした。

請求項7の発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶を、多結晶とした。

請求項8の発明は、請求項1ないし請求項7のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶として、成長面側の結晶を用いた。

請求項9の発明は、請求項1ないし請求項8のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶が、室温でのCLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光が得られるものである。

請求項10の発明は、請求項1ないし請求項9のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶が、-190℃でのCLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光の可視光発光に対する強度比が0.2倍以上であることとした。

請求項11の発明は、請求項1ないし請求項10のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶の表面に導電層を形成し、この導電層上に電極を形成した。

請求項12の発明は、請求項1ないし請求項11のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶の表面を水素終端して導電層を形成し

ており、この水素終端層上に電極を形成した。

請求項 13 の発明は、請求項 1 ないし請求項 12 のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、気相合成ダイヤモンド結晶に、ホウ素を添加して導電性を付与した。

- 5 請求項 14 の発明は、請求項 1 ないし請求項 13 のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度を 60 ppm 以下とした。

- 請求項 15 の発明は、請求項 1 ないし請求項 14 のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶の合成時におけるプラズマ中へのホウ素の導入量をホウ素原子数／炭素原子数比で 1000 ppm 以下とした。

請求項 16 の発明は、請求項 1 ないし請求項 15 のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶中の実効アクセプタ濃度を、赤外吸収分光法による定量で 20 ppm 以下とした。

- 15 請求項 17 の発明は、請求項 1 ないし請求項 16 のいずれかのダイヤモンド紫外線発光素子において、上記気相合成ダイヤモンド結晶が、 $-190^{\circ}\text{C}$ での CL スペクトルにおいて、自由励起子再結合発光がホウ素束縛励起子再結合発光に対しピーク強度で 0.1 倍以上であることを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

- 20 第 1 図は、本発明の第 1 の実施の形態にかかる水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す概念図である。

第 2 図は、本発明にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の製造工程を説明する図である。

- 25 第 3 図は、本発明にかかるダイヤモンド紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光（紫外線発光）の特性図である。

第 4 図は、本発明の第 2 の実施の形態にかかる水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す概念図である。

第 5 図は、本発明にかかるダイヤモンド単結晶膜の CL スペクトル図である。

- 30 第 6 図は、本発明にかかる水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光（紫外線発光）の特性図である。

第 7 図は、本発明にかかる水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の電流－電圧特性図である。

第 8 図は、本発明の第 3 の実施の形態にかかるホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の構成を示す概念図である。

- 35 第 9 図は、本発明にかかるホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光（紫外線発光）の特性図であ

る。

第10図は、本発明にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子と従来のダイヤモンド紫外線発光素子との自由励起子再結合発光の強度を説明する発光特性図である。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の構造を、図1を用いて詳細に説明する。

図1(A)は、ダイヤモンド結晶基板上に多数の電極を設けた状態を模式的に示す平面図であり、図1(B)は、図1(A)のB-B線での断面を模式的に拡大して示す断面図である。以下、この実施の形態を実施例1という。

この自由励起子再結合発光紫外線発光素子は、表面を水素終端したダイヤモンド多結晶膜を用いて構成される。

水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子10は、ドーパント以外の不純物や格子欠陥を微量にしか含まない気相合成によって得た高品質のダイヤモンド結晶層1と、その表面を水素終端処理して電気伝導性を付与した表面伝導層2と、該水素終端層上に形成した第1の電極4と、第2の電極5とから構成される。第1の電極4及び第2の電極5は、ダイヤモンドとの接着性を良好とするために水素終端層2上に設けたクロム(Cr)層31と、この上に形成された金(Au)層32とから構成される。

水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子10を構成するダイヤモンド結晶層1は、モリブデン(Mo)基板上に誘導結合型高周波熱プラズマ気相合成法(RF熱プラズマCVD法)を用いて製造される。このダイヤモンド結晶層1は、無添加気相合成結晶として構成され、不純物や格子欠陥を微量にしか含まない高品質のダイヤモンド結晶を形成している。

このダイヤモンド厚膜は、下記の成長条件で作製される。

[成長条件]

RF入力：45kW

圧力：200Torr

30 ガス：Ar；31.8リットル/min，H<sub>2</sub>；11.2リットル/min，  
CH<sub>4</sub>；0.17リットル/min

ガス純度：Ar；99.9999%，H<sub>2</sub>；99.99999%，CH<sub>4</sub>；99.9999%

成膜時間：30時間

35 基板温度：約900℃

基板：モリブデン(Mo)板、直径：50mm、厚み：5mm

膜厚：100  $\mu\text{m}$

成膜後、ダイヤモンド厚膜を生成させたMo基板を酸を用いて溶解して、ダイヤモンドの自立膜を得た。

- まず、ラマン散乱について説明する。試料中に照射された光子が結晶内のフォノン  
5 と相互作用し、このフォノンのエネルギー分だけ波長がずれた光子として放出される現象をラマン散乱という。ラマン散乱分光法とは、その放出光（散乱光）をスペクトル分解して測定することにより、結晶内の格子欠陥、応力、不純物等に関する情報を得る試料評価法である。

- ダイヤモンド結晶においては、固有のラマン散乱のピークが1332 [ $1/\text{cm}$ ]  
10 ないし1333 [ $1/\text{cm}$ ] に現れる。そのピークの半値全幅は、特に格子欠陥密度と窒素密度に敏感であり、格子欠陥密度や窒素などのドーパント以外の不純物濃度が低くなるほど狭くなる。したがって、ラマン散乱分光法は、ダイヤモンドの電流注入により励起された自由励起子再結合発光を主たる発光として用いる紫外線発光素子の結晶評価に有用である。

- 15 試料に対して、Arレーザ励起（波長約514.5 nm）でラマン・スペクトルを測定するラマン散乱分光法による観測の結果、ラマンシフト1332～1333 [ $1/\text{cm}$ ] 付近でダイヤモンド固有散乱ピークの半値全幅は、膜の断面下部から上部へ行くに従って狭くなり、膜の上部では固有ピークの半値全幅が約2.0 [ $1/\text{cm}$ ] 以下となった。すなわち基板に近い、膜の裏面より成長面側のダイヤモンドの結晶性が  
20 優れていることが判明した。ここでいうピーク値の半値全幅とは、いわゆるFWHM (Full Width at Half Maximum) のことである。

次に、CL測定について説明する。CL測定とは、真空中に置いた試料に電子線を照射し、その時に試料から放出される発光をスペクトルとして測定する試料評価方法である。試料温度に応じて得られるスペクトルは変化する。

- 25 この評価方法において観測される自由励起子再結合発光は、低濃度の格子欠陥や不純物の存在によっても阻害されるため、その発光強度が高いほど、ダイヤモンドの完全性が高いと言える。

- CL法による発光スペクトルの測定によって得た評価によれば、ダイヤモンド本来の発光である自由励起子再結合による紫外線発光はダイヤモンドの成長面側（表側）で  
30 強く生起し、不純物や欠陥起因である可視領域における発光は基板に接していた側（裏側）で強くなる。すなわち、多結晶ダイヤモンド結晶の成長面は欠陥が少なく高品質であり、基板に接していた側は結晶性が格段に劣ることが判明した。

- 前記RF熱プラズマCVD法で作製したダイヤモンド膜（多結晶ダイヤモンド結晶）  
1は、基板と接していた側は平坦であるが、成長側は凹凸が激しいので、成長側を  
35 ダイヤモンドペーストを用いて研磨して平滑にする。

両面が平坦にされたダイヤモンド膜1を、1mm×2mm程度の板状に切り出す。



この無添加の気相合成ダイヤモンド膜 1 は、絶縁性であるので、電気伝導性を持たせるために、マイクロ波プラズマ気相合成装置（MW-CVD 装置）によって、水素プラズマ中で表面を水素終端処理する。この処理によりダイヤモンド膜 1 の表面は、水素終端され導電性を呈する。

- 5 気相合成ダイヤモンド膜の表面を水素終端する方法は、例えば、特開平 8-139109 号公報に示されている。ここで、水素終端とは、成長させたダイヤモンド結晶の表面の炭素原子のダングリングボンドすなわち余った結合手に水素原子が結合して終端した状態をいう。例えば水素プラズマ中でダイヤモンド結晶を処理することによって水素終端したダイヤモンド結晶を得ることができる。

- 10 表面水素終端処理は、下記の条件で行う。

〔表面水素終端処理条件〕

MW 出力：600W

水素流量：500 ml/min

処理時間：10 分

- 15 基板温度：900℃

冷却時間：30 分

冷却中も水素ガスを流しつづけて、処理の完全性をより高める。

この水素終端したダイヤモンド結晶膜の水素終端層上に電極を作製する。電極の作製手順を図 2 を用いて説明する。

- 20 モリブデン（Mo）基板上に気相合成法によって成長させた後、基板上から剥離した高品質の気相合成ダイヤモンド膜 1 の研磨面 11 上を、上記処理によって水素終端して水素終端層 2 を設ける（図 2（A））。

- 上記ダイヤモンド膜 1 を、クロム（Cr）をターゲットとした直流スパッタリング装置中において、基板温度 200℃、500V、1A で 20 秒間スパッタリングを行い、  
25 水素終端層 2 上に厚さ 500 Å の Cr 層 31 を成膜する。引き続いて、金（Au）をターゲットとして、基板温度 200℃を保持し、700V、1A で 5 分間スパッタリングを行い、前記 Cr 層 31 上に厚さ 2000 Å の Au 層 32 を成膜する（図 2（B））。

- 次に、Au 層 32 上に例えばスピンコーティングによりポジフォトリソ層を形成した後、大気中で 80℃の温度で 30 分間乾燥後、マスクアライナーを用いて不必要  
30 部分に紫外線を露光し、フォトリソ用現像液で露光部分を除去し、大気中で 130℃の温度で 30 分間乾燥することで、レジストマスク 6 を形成する（図 2（C））。この工程は、例えばフォトリソ粘度 100 Cp、回転数 3500 rpm、15 秒間の場合、紫外線露光量 200 mJ/cm<sup>2</sup>で行われた。

- このレジストマスク 6 を用いて、Au 層 32 及び Cr 層 31 をエッチングして、第 1  
35 の電極 4 と第 2 の電極 5 を形成する（図 2（D））。Au 層 32 のエッチングはヨウ化アンモニウム水溶液を用いて処理し、Cr 層 31 のエッチングは第二硝酸セリウムアン

モニウム水溶液を用いて処理する。

その後、アセトンを用いてレジスト6を除去して、図1に示した、水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子10を形成する。

このようにして得た、水素終端ダイヤモンド多結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線  
5 発光素子10の電流注入発光の測定結果を、図3を用いて説明する。

図3は、自由励起子再結合発光の状況を説明する自由励起子再結合発光スペクトルの測定結果であり、横軸に波長(nm)を、縦軸に発光強度(任意目盛)をとっている。

試料は、ダイヤモンド膜合成時に成長面側の結晶性が高くなるので、成長面側に電  
10 極を付加した。測定は、室温において、隣接する電極4と電極5間に220Vの直流電圧を印加し、1.0mAの電流を流して行われた。

図3から明らかなように、235nm付近にピークがあり、この波長は、電流注入によって生じる自由励起子再結合発光による紫外線発光と判定できる。波長300nm以下の領域では、不純物や格子欠陥に起因する発光ピークは確認可能な強度以下である。図3の結果により、表面を水素終端したダイヤモンド多結晶膜において、結晶性の高い試料では、電流注入により従来では得られていなかった自由励起子再結合発光による紫外線が支配的となった。従来は、不純物発光や欠陥起因の紫外線発光が主体であったのに対して、この発明によれば自由励起子再結合発光が支配的な点で特徴的である。

次に、ダイヤモンド基板上にマイクロ波プラズマ気相合成法(MW-CVD法)でホモエピタキシャル成長させて得た気相合成ダイヤモンド結晶である水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子について説明する。以下、これを実施例2という。

実施例2にかかる水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光  
25 素子100の構造を、図4を用いて説明する。

図4は、水素終端ダイヤモンド単結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100の断面を模式的に一部拡大して示す断面図であり、平面形状は、図1(A)とほぼ同様なので省略する。

水素終端ダイヤモンド単結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100は、高圧  
30 ダイヤモンド結晶12の表面に高品質のダイヤモンド単結晶膜13をホモエピタキシャル成長によって作製し、ダイヤモンド単結晶膜13の表面を水素終端して電気伝導性を呈する水素終端層2を設け、この上に図1に示した実施例1と同様に、電極4および電極5を設けて構成される。電極4、5はそれぞれクロム層31と金層32とから構成される。

35 ホモエピタキシャル成長によるダイヤモンド結晶膜の成膜は、MW-CVD装置を用いて以下の条件で作製した。

## [成長条件]

基板：1b (100) 高圧ダイヤモンド結晶

MW出力：500W

ガス：CH<sub>4</sub>；0.2% in H<sub>2</sub>、流量500ml/min

5  ガス純度：CH<sub>4</sub>；99.9999%，H<sub>2</sub>；99.9999%

温度：870℃

合成圧力：40 Torr

合成時間：64.5時間

合成終了後、水素のみで10分間処理し、水素ガス中で冷却した。

10  この手法によって得たダイヤモンド結晶は、基板がダイヤモンドであることから、成膜後も基板から剥がすことができないので、以後のプロセスと測定においても、ホモエピタキシャル膜は基板ごと用いている。

上記の工程によって得たダイヤモンド結晶も無添加で絶縁性を有しているので、表面を以下の条件で水素終端処理して電気伝導性を付与する。

15  [表面水素終端処理条件]

圧力：40 Torr

MW出力：600W

基板温度：900℃

処理時間：10分

20  冷却時間：30分

上記処理によって得た水素終端ダイヤモンド単結晶13の水素終端層2上に、電極4及び電極5を製造する。この工程は、図2に示した方法と同様である。

CL法によって得た上記ダイヤモンド単結晶膜の品質の評価を図5を用いて説明する。

25  図5は、横軸に波長（nm：紫外領域～可視光領域）を示し、縦軸は真空中、-190℃で測定したCLの発光強度を任意目盛で示している。

図5から明らかなように、ホモエピタキシャル成長させたダイヤモンド単結晶膜のCLによる結晶評価では、自由励起子再結合発光が紫外領域に認められ、可視光領域の格子欠陥に基づく発光はほとんど認められないことから、高い結晶性を有していることがわかる。

30  以下、水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100の電流注入発光特性を説明する。

電流注入発光は、隣接する電極4及び電極5間に220Vの直流電圧を印加し、50μAを流して測定した。

35  図6は、水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いた自由励起子再結合発光の状況を説明する室温における電流注入（EL）による自由励起子再結合発光の紫外領域におけ

るスペクトルであり、横軸に波長（nm）を、縦軸に発光強度（任意目盛）をとっている。この図から明らかなように、水素終端MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子においても、235nm付近に明確なピークが存在し自由励起子再結合発光が得られている。波長300nm以下の領域では、不純物や格子欠陥に起因する発光ピークは確認可能な強度以下である。

図7は、図4に示した水素終端MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100の電圧-電流特性である。

この結果、水素終端ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子100においても、室温で電流注入による自由励起子再結合発光が支配的な紫外線発光素子を得ることができた。

次に、高圧ダイヤモンド結晶基板上にMW-CVD法でホウ素（B）を添加してホモエピタキシャル成長させたホウ素添加MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド結晶を用いてダイヤモンド紫外線発光素子を構成した例を説明する。

ダイヤモンドはホウ素を添加するとp型半導体となり、電気伝導性を持つことが知られている。ただし、本発明においては、ホウ素添加は結晶に電気伝導性を付与して電流注入型素子を構成するために行うのであって、ホウ素起因の発光を得るためではない。以下、これを実施例3という。

実施例3にかかるホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子110の構造を、図8を用いて説明する。

図8は、ホウ素添加ダイヤモンド単結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子110の断面を模式的に一部拡大して示す断面図であり、平面形状は図1（A）とほぼ同様なので省略する。

ホウ素添加ダイヤモンド単結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子110は、高圧ダイヤモンド結晶12の表面に高品質のホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜21をホモエピタキシャル成長によって作製し、このホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜21上に図1に示した実施例1と同様に、電極4および電極5を設けて構成される。電極4、5はそれぞれクロム層31と金層32とから構成される。

ホモエピタキシャル成長によるホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜の成膜は、MW-CVD装置を用いて以下の条件で作製した。

〔成長条件〕

基板：1b（100）高圧ダイヤモンド結晶

MW出力：600W

ガス：CH<sub>4</sub>；0.1% in H<sub>2</sub>、ホウ素（B）：50ppm（=B/C）、流量500ml/min

ガス純度：CH<sub>4</sub>；99.9999%，H<sub>2</sub>；99.9999%

温度：900℃

合成圧力：40 Torr

合成時間：135時間

処理：合成前；基板をエタノールで洗浄の後10分間 $H_2$ プラズマ処理

合成後；10分間 $H_2$ プラズマ処理、 $H_2$ 中で冷却

- 5 上記の条件で得たホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を過水硫酸( $H_2SO_4 + H_2O_2$ )  
中で煮沸して表面導電層を除去した後に、図2に示すプロセスと同様にしてホウ素添  
加MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド結晶膜を用いたダイヤモンド紫  
外線発光素子を形成した。

- 10 このようにして得た、ホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外  
線発光素子110の電極4, 5間に150Vの電圧を印加し、約1mAの電流注入を  
行った。

- 上記ホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の室温  
下での電流注入スペクトルを図9を用いて説明する。図9に示したように、この素子  
においても自由励起子再結合発光による235nmでのピークを有する紫外線発光を  
15 得ることができた。波長300nm以下の領域では、不純物や格子欠陥に起因する発  
光ピークは確認可能な強度以下である。

- 従来のホウ素添加ダイヤモンド結晶を用いた紫外線発光素子は、ホウ素由来の束縛  
励起子発光による紫外線発光が支配的であった。一方、上記実験の結果、ホウ素添加  
ダイヤモンド単結晶膜を用いたダイヤモンド紫外線発光素子は、電流注入によって自  
20 由励起子再結合発光による紫外線発光が支配的であることを観測することができた。  
すなわち、この実施の形態では、ホウ素はダイヤモンド結晶膜に導電性を付与するた  
めに添加されており、ダイヤモンド結晶は高結晶性であることから、紫外線の発光は、  
ダイヤモンド本来の自由励起子再結合発光として電流注入によって得ることができた  
ものである。

- 25 この実施例3では、ホウ素添加ダイヤモンド結晶膜としてダイヤモンド基板上に成  
長させたホウ素添加ダイヤモンド単結晶膜を用いたが、シリコンや金属など他の基板  
を用いることができるし、ホウ素添加ダイヤモンド結晶膜は単結晶であっても多結晶  
であってもよい。

- 以下、本発明にかかる気相成長ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光  
30 素子のCL法による結晶評価の結果と、電流注入による自由励起子再結合発光の有無  
を表1を用いて説明する。

表1はRF熱プラズマCVD法およびMW-CVD法によって得た気相成長ダイヤ  
モンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子の発光特性を示す表である。

- ここで、試料の実施例4, 5および比較実施例1の発光素子は、実施例2と同様に  
35 MW-CVD法により作製した。作製方法のなかで異なるのは、下記の合成条件のみ  
である。

実施例4：メタン濃度；1.0%、MW出力；500W

実施例5：メタン濃度；0.30%、MW出力；500W

比較例1：メタン濃度；0.50%、MW出力；400W

また、比較例2, 3は、実施例1と同様にRF-CVD法により作製した。作製方法のなかで異なるのは、いずれもダイヤモンド自立膜の基板側の面を用いていることである。比較例2は研磨せずそのまま、比較例3は表面を10 $\mu$ mほど研磨して用いた。

表1

試料	CLスペクトル測定による結晶性評価		電流注入による自由励起子再結合発光の有無
	-190℃での自由励起子再結合発光／可視発光強度比	室温での自由励起子発光の有無	
実施例1	0.2	有	有
実施例2	6.7	有	有
実施例4	34	有	有
実施例5	>100	有	有
比較例1	0.16	無	無
比較例2	0.01	無	無
比較例3	0.03	無	無

10

表1において、第2欄および第3欄はCLスペクトル測定による結晶性評価を示すもので、第2欄は-190℃における自由励起子再結合発光のピーク強度FEと不純物・欠陥起因の可視発光のピーク強度VBの比(FE/VB)を示し、第3欄は室温における自由励起子再結合発光の検出の有無を示している。第4欄は電流注入による自由励起子再結合発光の有無を示している。

15

表1から明らかなように、比較例1～比較例3では、-190℃でのCL法による結晶評価によれば、FE/VBは、それぞれ、0.16、0.01、0.03となるが、室温でのCL法による結晶評価では、自由励起子再結合発光はいずれも検出できなかった。この場合、室温での電流注入では、自由励起子再結合発光は得られなかった。

20

一方、本発明によるダイヤモンド紫外線発光素子(実施例1, 2, 4, 5)では、-190℃でのCL法による結晶評価ではFE/VBは、それぞれ、0.2、6.7、34、100以上であった。また、室温でのCL法による結晶評価では、自由励起子再結合発光がいずれも明確に検出できた。この場合、室温での電流注入では、自由励起子再結合発光が明確に得られた。

25

以上の結果により、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、-190℃での

CLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光強度が可視発光強度に比して0.2倍以上でなければならないことが理解される。また、室温におけるCLスペクトルにおいて、自由励起子再結合発光が観測されなければならないことが理解される。

以下、気相合成ダイヤモンド結晶紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結合発光の窒素量依存性を説明する。

上記ダイヤモンド紫外線発光素子の気相合成ダイヤモンド結晶合成時における雰囲気中の炭素原子量に対する窒素原子導入量と電流注入自由励起子再結合発光の有無の関係を測定した結果を表2に示す。

表2において、実施例2および比較例4, 5は、いずれも水素終端MW-CVDホモエピタキシャル成長ダイヤモンド単結晶膜を用いている。作製方法のなかで異なるのは、下記条件によるプラズマ雰囲気中への窒素添加量のみである。

実施例2：窒素原子数/炭素原子数比；100ppm以下

実施例6：窒素原子数/炭素原子数比；200ppm

比較例4：窒素原子数/炭素原子数比；2000ppm

比較例5：窒素原子数/炭素原子数比；20000ppm

なお、実施例2では意図的な窒素添加を行っていないが、合成に用いた水素およびメタンガス成分分析の結果、および合成装置のリーク量から計算した窒素濃度を記載した。

表2

試料	合成時のプラズマ中の窒素濃度 (窒素原子数/炭素原子数比、ppm)	電流注入による自由励起子 再結合発光の有無
実施例2	100以下	有
実施例6	200	有
比較例4	2000	無
比較例5	20000	無

この測定結果から、気相合成ダイヤモンド結晶の合成時における雰囲気中の窒素は、炭素に対して原子数比200ppm以下で電流注入自由励起子再結合発光を生起することが理解できる。

さらに、この実施例6の試料中の窒素濃度を2次イオン質量分析法により測定したところ、90ppmという値を得た。したがって、ダイヤモンド紫外線発光素子を作製するためには、結晶中の窒素濃度が90ppm以下でなければならないことが理解できる。

以下、気相合成ダイヤモンド結晶紫外線発光素子の電流注入による自由励起子再結

合発光のホウ素量依存性を説明する。

上記ダイヤモンド紫外線発光素子の気相合成ダイヤモンド結晶合成時における雰囲気中の炭素原子量に対するホウ素原子導入量と電流注入自由励起子再結合発光の有無の関係などを測定した結果を表3～表5に示す。

- 5 表3は、気相合成時のプラズマ中のホウ素原子数と炭素原子数の比B/Cと、電流注入自由励起子再結合発光の有無を示す表である。

表4は、赤外吸収分光（IR）法による結晶中の活性アクセプタ濃度（ppm）と、電流注入自由励起子再結合発光の有無を示す表である。

- 10 表5は、 $-190^{\circ}\text{C}$ でのCLスペクトルにおける自由励起子再結合発光とホウ素束縛励起子再結合発光の強度比（FE/BE）と、電流注入自由励起子再結合発光の有無を示す表である。

表 3

試料	合成時のプラズマ中の ホウ素濃度 (ホウ素原子数/ 炭素原子数比、ppm)	電流注入による自由励起子再結合発光
実施例3	50	有
実施例7	1000	有
比較例6	1500	無
比較例7	3000	無
比較例8	5000	無

15 表 4

試料	IR測定による結晶中の 活性アクセプタ濃度 (ppm)	電流注入による自由励起子 再結合発光の有無
実施例3	2	有
実施例7	20	有
比較例6	測定限界以上	無
比較例7	測定限界以上	無
比較例8	測定限界以上	無



表 5

試料	-190℃でのCLスペクトル におけるFE/BE比*	電流注入による自由励起子 再結合発光の有無
実施例3	2.3	有
実施例7	0.10	有
比較例6	0.03	無
比較例7	測定限界以下	無
比較例8	測定限界以下	無

\* 自由励起子再結合発光/ホウ素束縛励起子再結合発光強度比

上記測定に用いた試料は、いずれもMW-CVD法により、ホウ素濃度以外は同一の下記の条件でホモエピタキシャル成長ダイヤモンド膜を作成した。

5 基板：1b (100) 高圧ダイヤモンド結晶

MW出力：600W

ガス：CH<sub>4</sub>；0.1～1.0% in H<sub>2</sub>，流量；500ml/min

温度：850～900℃

圧力：40 Torr

10 上記表において、B/Cは、気相合成時の、原料メタン (CH<sub>4</sub>) に対するトリメチルボロン (B (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) の導入量を、ホウ素原子数/炭素原子数で表したものである。

IR定量によるホウ素濃度の定量は、室温での赤外吸収分光 (IR) 法による定量方法 (P.M.Cherenko, H.M.Strong and R.E.Tuft, Phil.Mag., vol23, P313, 1971) を用いて、

15 実効アクセプタ濃度を測定した。

具体的には、試料の赤外吸収スペクトルを顕微IR装置により測定し、波数1280 [1/cm] における吸光度  $a_1$ 、または波数2800 [1/cm] における吸光度  $a_2$  を求める。結晶中のホウ素濃度が10 ppm程度以上の場合は前者 ( $a_1$ ) が有効であり、それ以下の場合は後者 ( $a_2$ ) が有効である。

20 両者の換算式は、 $a_2/a_1 = 2.2$  で示される。

膜厚を  $d$  (cm) とした場合、下記の式で結晶中の実効アクセプタ濃度 ( $N_A$ ) を求めることができる。

$$N_A = 0.086 \times a_1 / d$$

25 二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) を用いて、ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度を正確に定量した。SIMS法を用いることによって、アクセプタとして不活性なホウ素をも含めた全ホウ素濃度を測定することが可能である。

ダイヤモンド結晶中のホウ素は荷電子帯からの深さ約350 meVのアクセプタ順位を形成し、このうちいくらかが室温で活性化してアクセプタとして機能する。したがって、全ホウ素濃度に比べて室温下での赤外分光法による実効アクセプタ濃度は小さくなる。

- 5        - 190℃においてCL法によって測定した自由励起子再結合発光とホウ素束縛励起子再結合発光の強度比(FE/BE比)は、ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度を間接的に表している。(H.Kawaradaら、Physical Review B, vol.47, p.3633-3637参照)

試料は、気相合成ダイヤモンド結晶合成時の雰囲気中の炭素原子量に対するホウ素原子量の比を異ならせ、この時の電流注入自由励起子発光の有無などを測定した。

- 10        実施例3は合成時のB/C比が50 ppmであり、実施例7は合成時のB/C比が1000 ppmであり、比較例6は合成時のB/C比が1500 ppmであり、比較例7は合成時のB/C比が3000 ppmであり、比較例8は合成時のB/C比が5000 ppmであった。

- 15        実施例3, 7では電流注入による自由励起子再結合発光を得ることができたが、比較例6, 7, 8では電流注入による自由励起子再結合発光を得ることができなかった。

このことから、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、合成時のプラズマ中のホウ素原子数と炭素原子数の比は1000 ppm以下でなければならないことが理解できる。

- 20        IR法による結晶中の活性アクセプタ濃度の定量的結果、実施例3は2 ppm、実施例7は20 ppmであった。しかしながら、比較例6, 7, 8では、ホウ素濃度はIR法による測定限界以上であった。

このことから、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、IR測定法による結晶中の活性アクセプタ濃度は20 ppm以下でなければならないことが理解できる。

- 25        - 190℃で測定したCLでの自由励起子再結合発光とホウ素束縛励起子再結合発光のピーク強度比(FE/BE)を測定の結果、実施例3は2.3、実施例7は0.10、比較例3では0.03であり、比較例7, 8では、それぞれ測定限界以下であった。

- 30        このことから、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、-190℃で測定したCLでの自由励起子再結合発光とホウ素束縛励起子再結合発光のピーク強度比(FE/BE)は、0.10以上、すなわち0.1倍以上でなければならないことが理解できる。

実施例7と比較例6の試料中のホウ素濃度をSIMS法により分析したところ、それぞれ60 ppmと300 ppmという値を得た。

- 35        したがって、ダイヤモンド紫外線発光素子を得るためには、SIMS法により分析した場合には、結晶中のホウ素濃度が60 ppm以下でなければならないことが理解できる。

以上で述べてきたような、結晶中の窒素濃度やホウ素濃度を意図的に制限して電流注入型ダイヤモンド発光素子を製作するという観点は、従来技術では欠落していた。

これは、従来のダイヤモンド発光素子が紫外線発光を得ているにしても不純物や格子欠陥の発光であって、本発明で利用しているダイヤモンド固有の自由励起子再結合発

5 光を主たる発光機構として用いてはいなかったためである。

以上のように、本発明によれば、気相合成ダイヤモンドを用いて電流注入による自由励起子再結合発光が支配的である気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子を提供することができる。

10 以上の説明における、絶縁性のダイヤモンド結晶膜 1 は、単結晶であってもよくもしくは多結晶であってもよい。

さらに、ダイヤモンドへの電気伝導性を付与する方法としては、結晶表面を水素終端してもよく、またホウ素を添加して p 型半導体としてもよい。

#### 産業上の利用可能性

15 上記の説明のように、本発明にかかる気相合成ダイヤモンド結晶を用いたダイヤモンド紫外線発光素子は、短い波長の紫外線を電流注入により発生することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 気相合成ダイヤモンド結晶を用いた電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるダイヤモンド紫外線発光素子。
- 5 2. 上記電流注入により励起して発光する自由励起子再結合発光が支配的であるとは、300 nm以下の波長域において、自由励起子再結合発光ピーク強度が他の発光ピーク強度より少なくとも2倍以上大きいことを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
3. 上記気相合成ダイヤモンド結晶中の窒素濃度が90 ppm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
- 10 4. 上記気相合成ダイヤモンド結晶の合成時におけるプラズマ中の窒素濃度が窒素原子数/炭素原子数比で200 ppm以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
5. 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、単結晶である請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
- 15 6. 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、ホモエピタキシャル成長させて得た気相合成ダイヤモンド結晶である請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
7. 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、多結晶である請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
- 20 8. 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、成長面側の結晶である請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
9. 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、室温でのカソードルミネセンススペクトルにおいて、自由励起子再結合発光が得られることを特徴とする請求項1ないし請求項8
- 25 のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
10. 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、-190℃でのカソードルミネセンススペクトルにおいて、自由励起子再結合発光の可視光発光に対する強度比が0.2倍以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
- 30 11. 上記気相合成ダイヤモンド結晶は、表面が導電層を形成しており、該導電層に電極を形成したことを特徴とする請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。
12. 上記気相合成ダイヤモンド結晶は、表面が水素終端されて導電層を形成しており、該水素終端層に電極を形成したことを特徴とする請求項1ないし請求項11の
- 35 13. 上記気相合成ダイヤモンド結晶は、ホウ素が添加されて導電性が付与されてい

ることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

1 4. 上記気相合成ダイヤモンド結晶中のホウ素濃度が 6 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

1 5. 上記気相合成ダイヤモンド結晶の合成時におけるプラズマ中のホウ素の濃度がホウ素原子数／炭素原子数比で 1 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

1 6. 上記気相合成ダイヤモンド結晶中の実効アクセプタ濃度が、赤外吸収分光法による定量で 2 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。

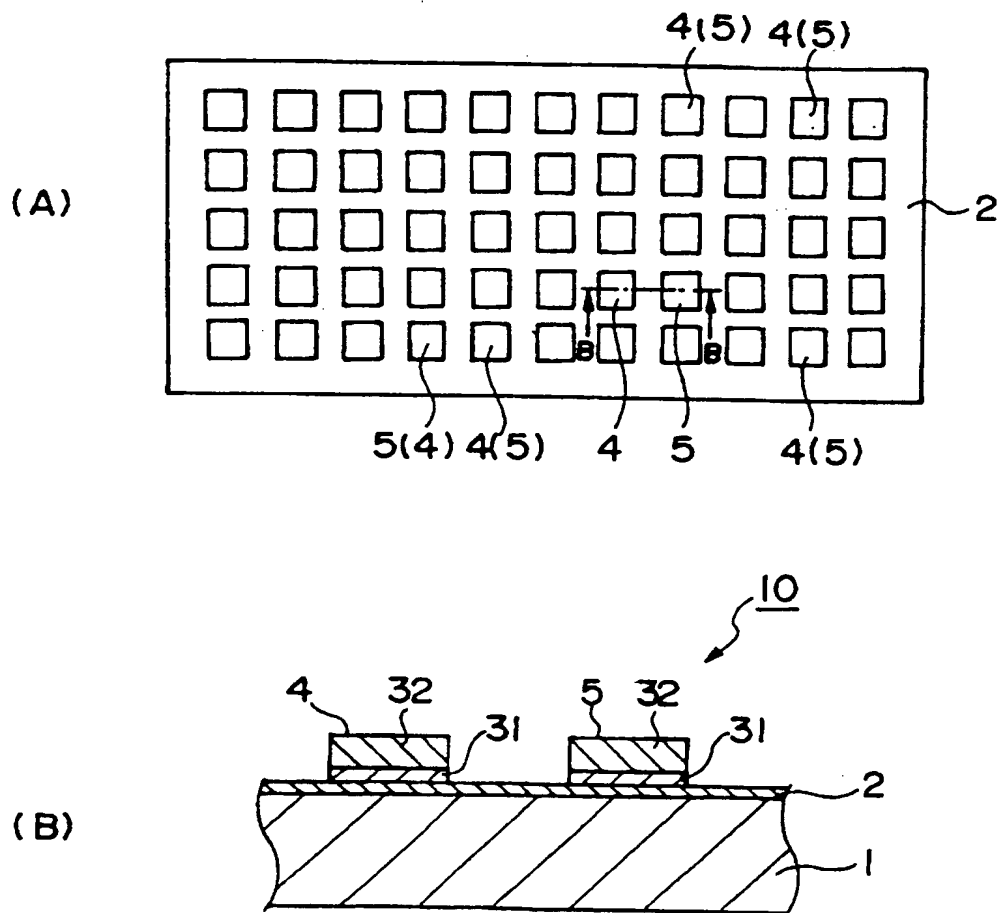
1 7. 上記気相合成ダイヤモンド結晶が、 $-190^{\circ}\text{C}$ でのカソードルミネッセンススペクトルにおいて、自由励起子再結合発光がホウ素束縛励起子再結合発光に対しピーク強度で 0. 1 倍以上であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 6 のいずれか

1 項に記載のダイヤモンド紫外線発光素子。



1/10

第 1 図

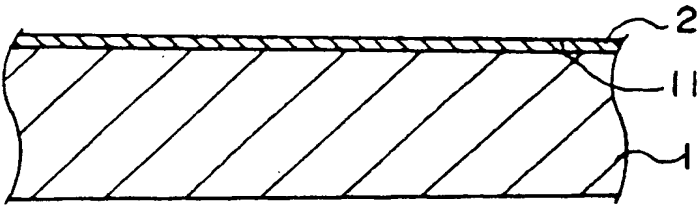




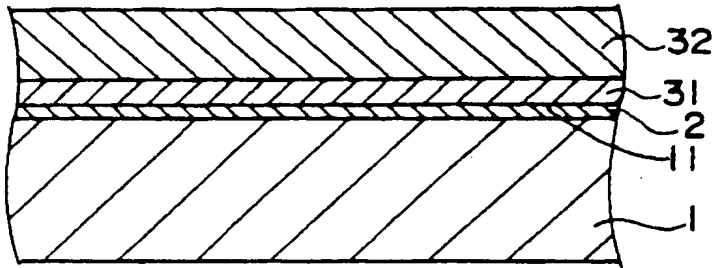


第2図

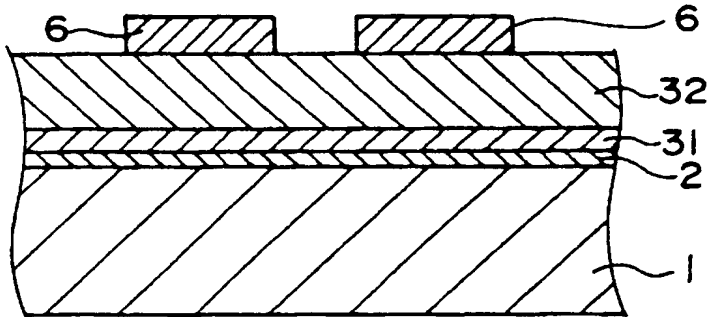
(A)



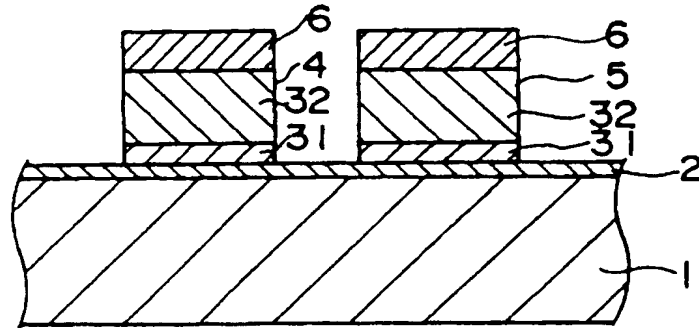
(B)



(C)

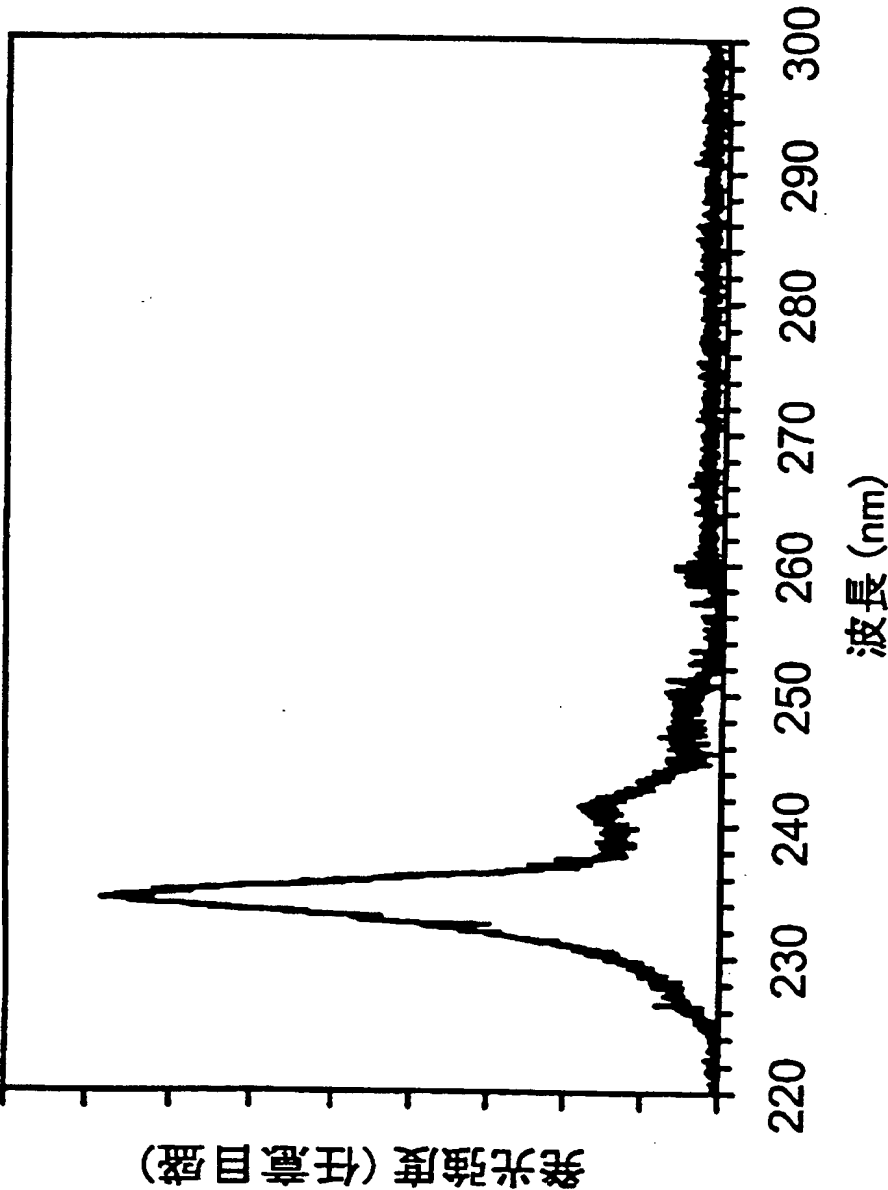


(D)





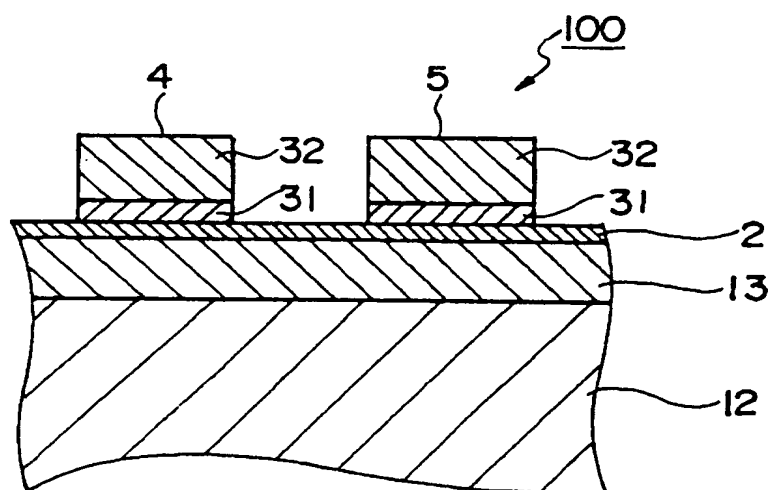
第3図





4/10

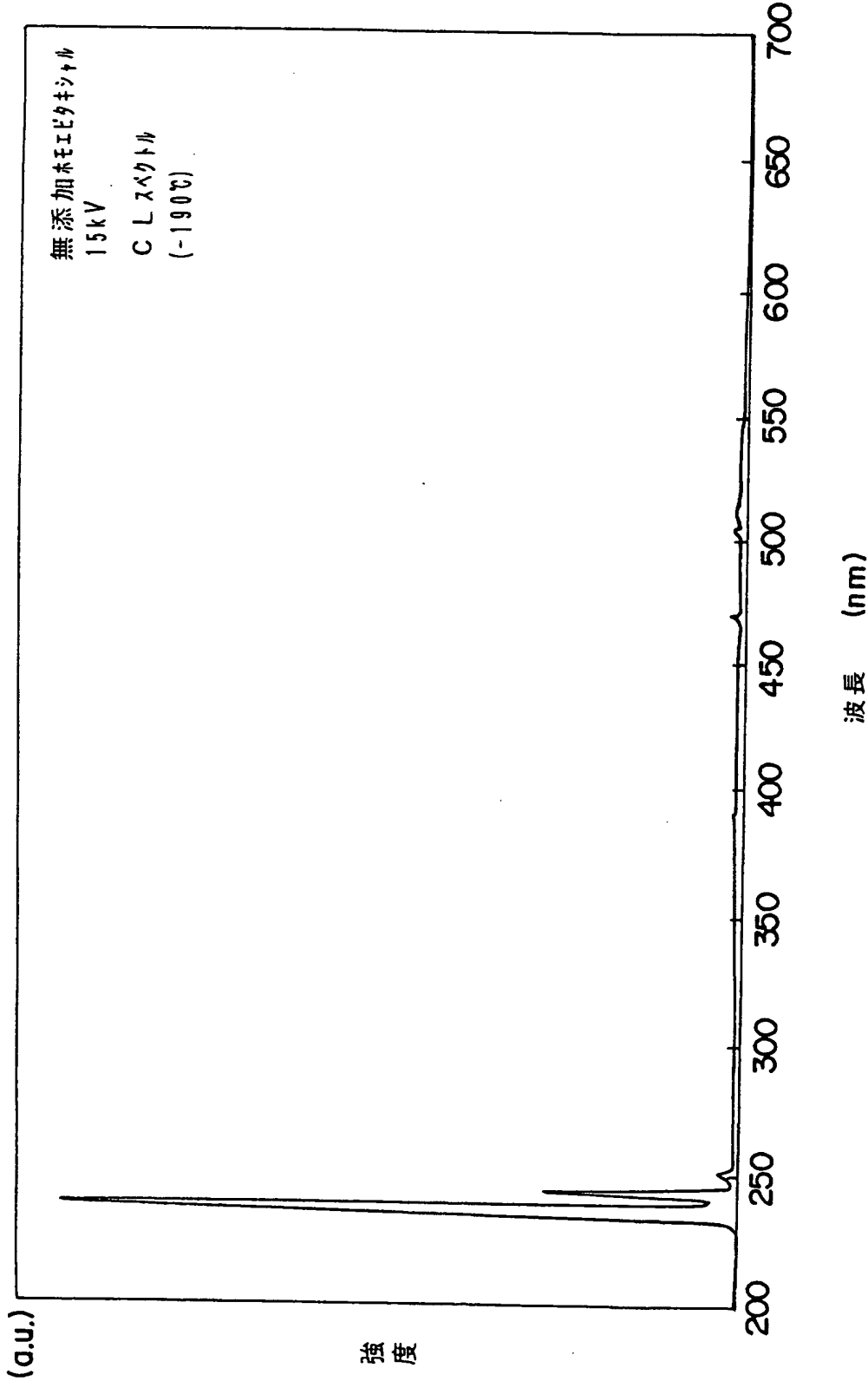
第4図





5/10

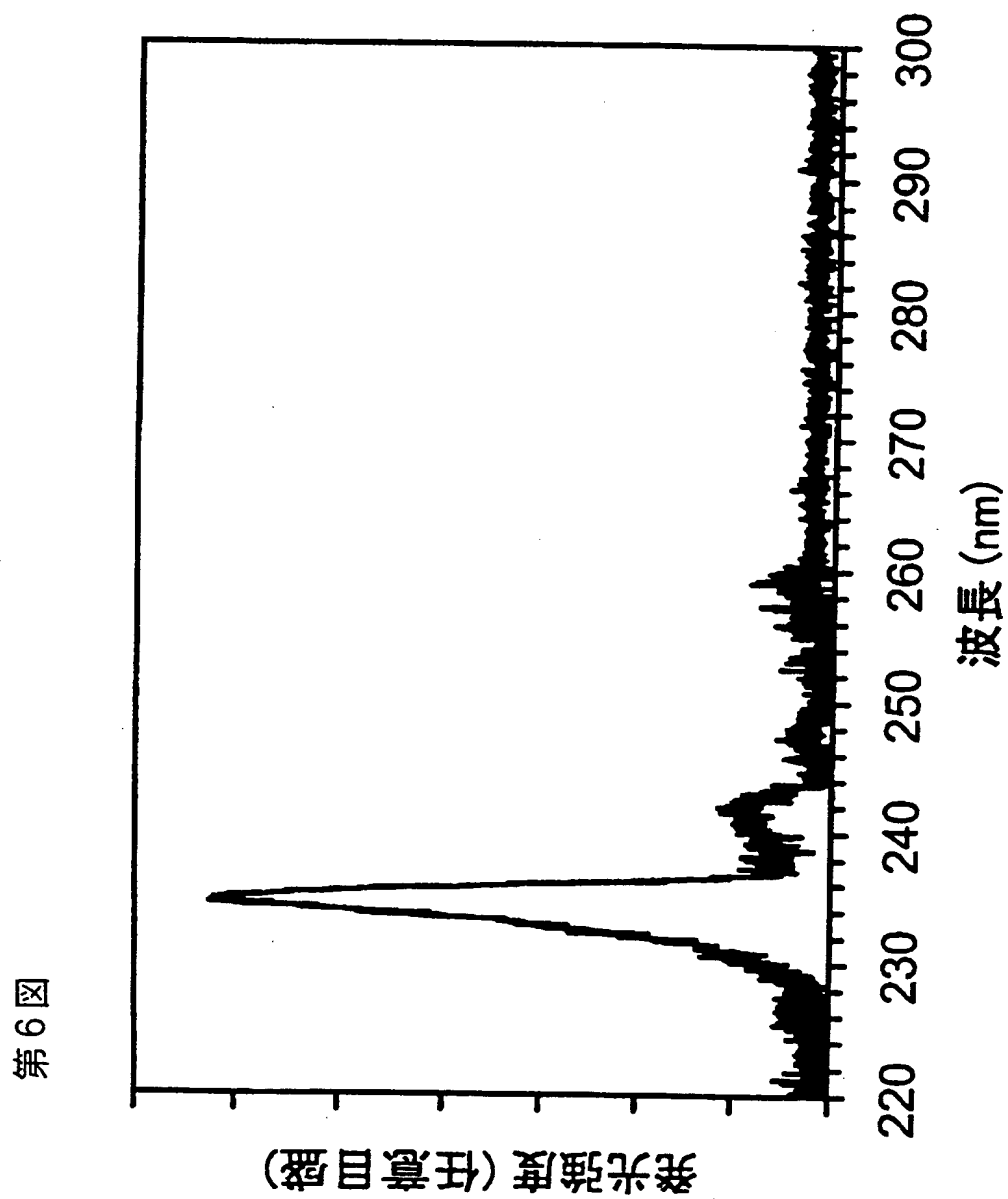
第5図





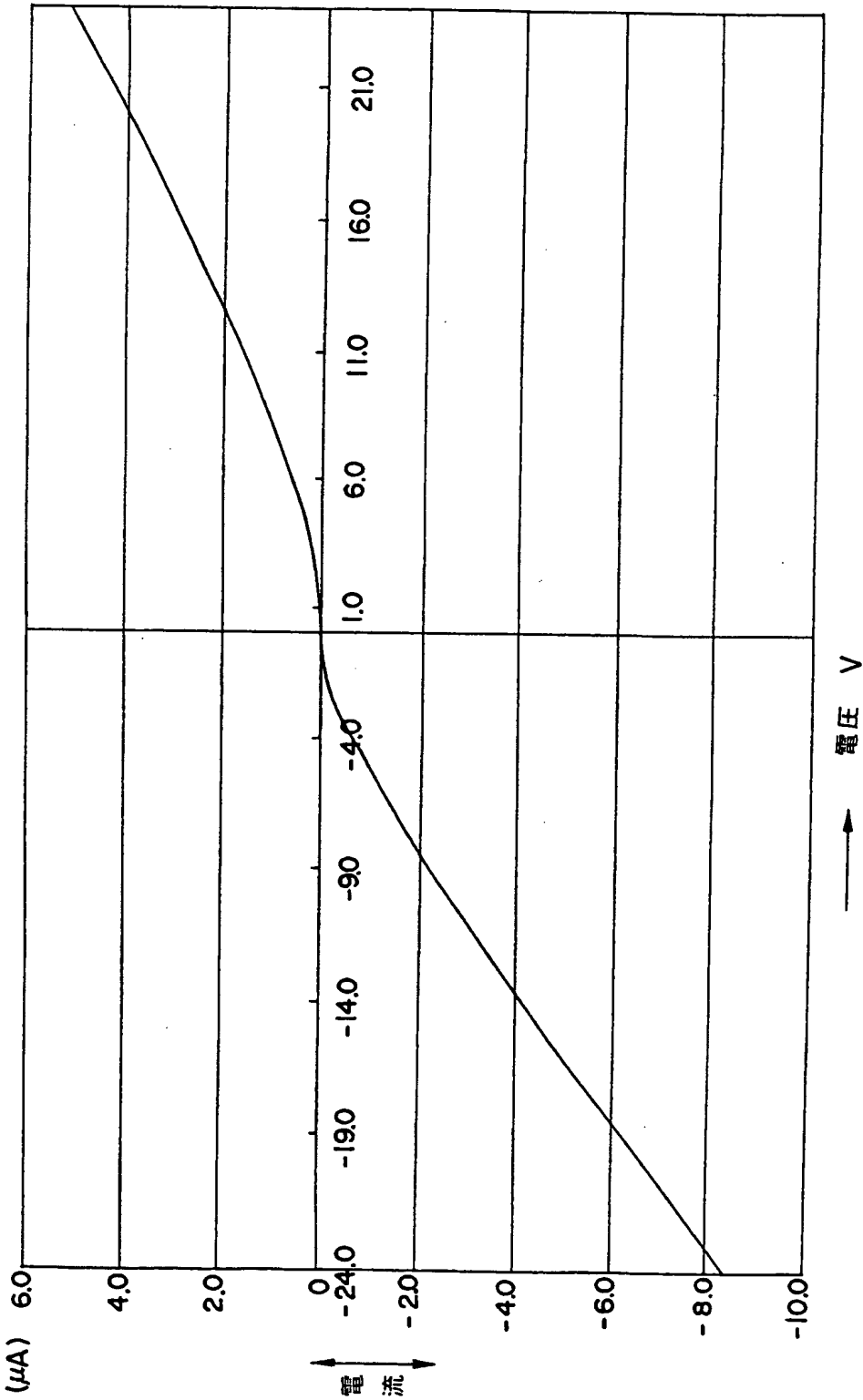


6/10





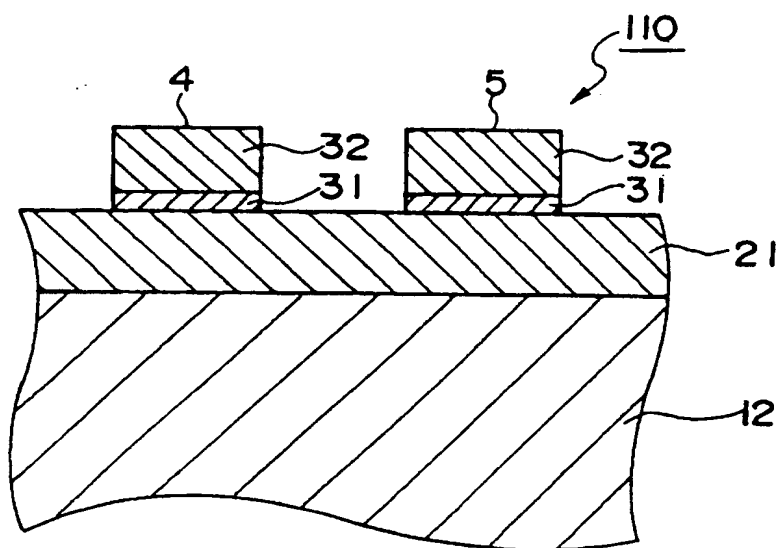
第7図





8/10

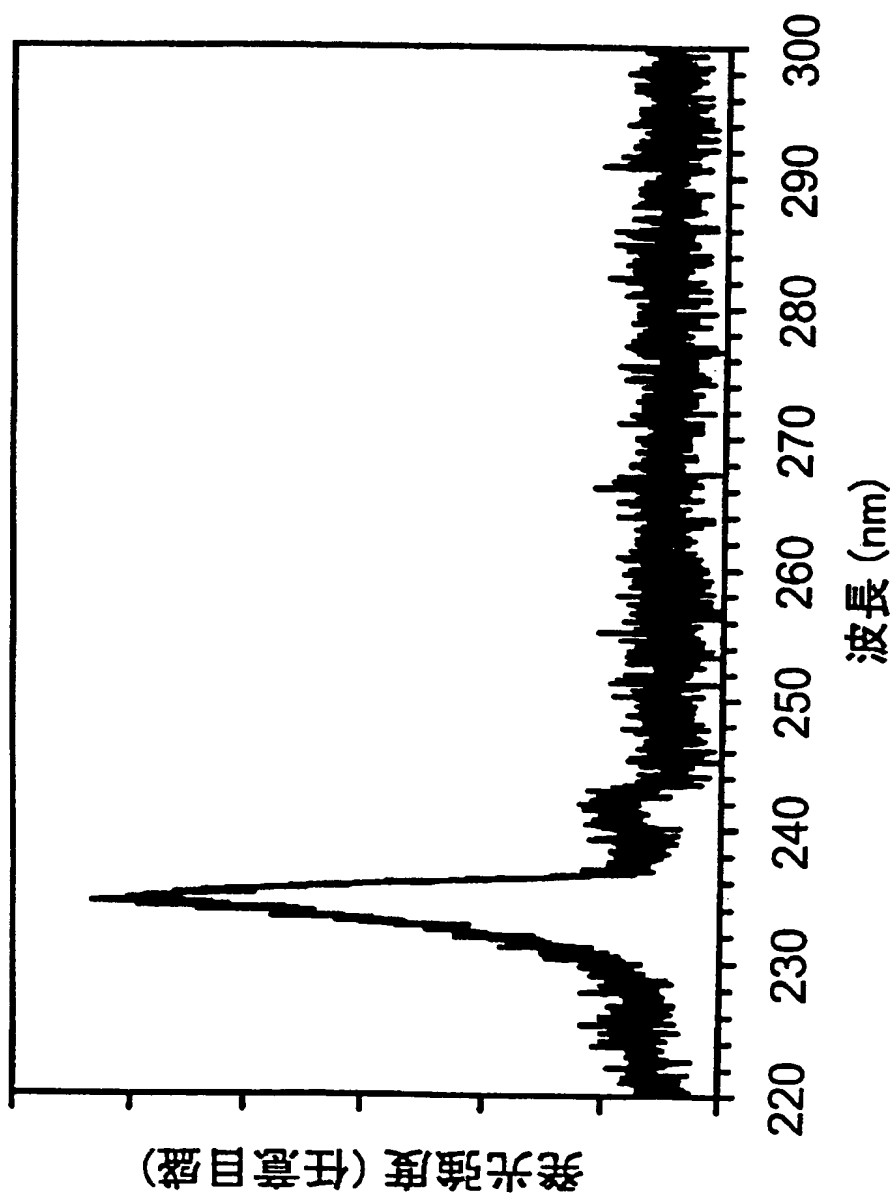
第8図





9/10

第9図

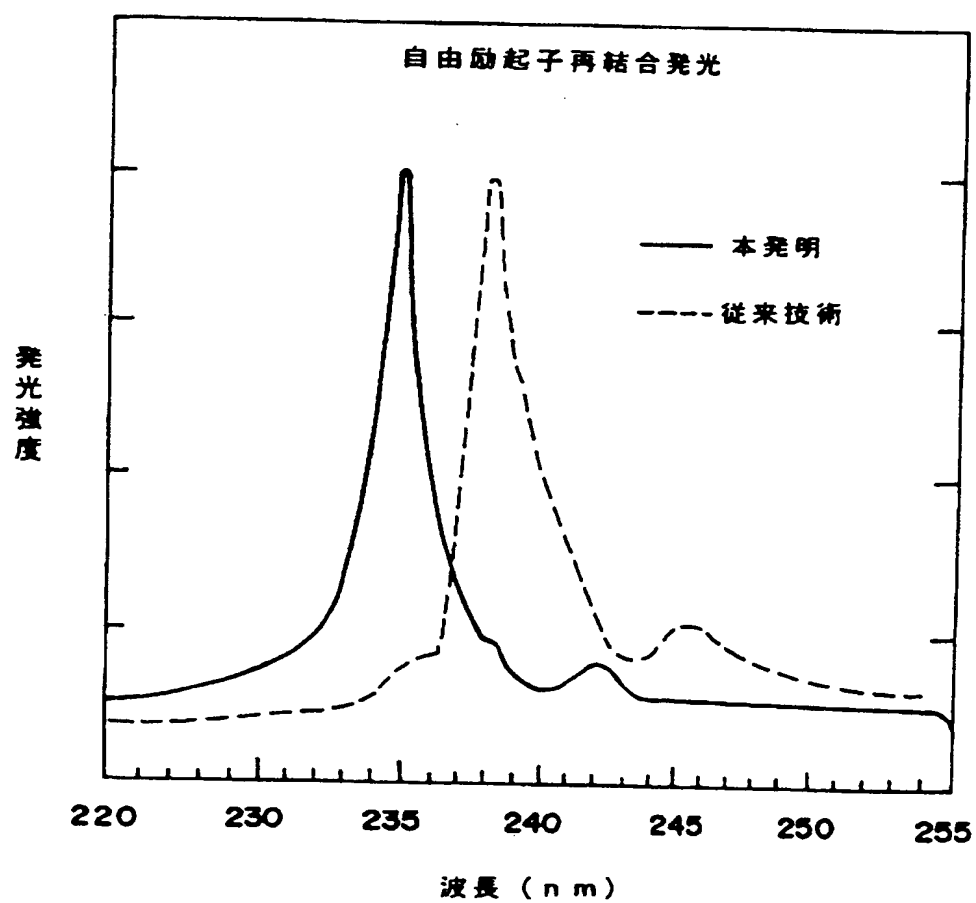






10/10

第10図





1

2

3

4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04208

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, 21/205, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, 21/20 - 21/208, H05B33/00 - 33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 99/34646, A (TOKYO GAS CO., LTD.), 08 July, 1999 (08.07.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
Y	EP, 0 918 100, A1 (Agency of Industrial Science and Technology), 26 May, 1999 (26.05.99) & JP, 11-157990, A	1-17
Y	JP, 2-17631, A (Osaka Diamond Ind. Co., ltd.), 22 January, 1990 (22.01.90), page 4, lower right column, line 5 to page 5, upper right column, line 17 (Family: none)	1-17
Y	JP, 5-140550, A (Hitachi, Ltd.), 08 June, 1993 (08.06.93), Par. No. 0018 (Family: none)	1-17
Y	EP, 0 390 209, A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.), 03 October, 1990 (03.10.90), abstract & JP, 2-260470, A	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 September, 2000 (14.09.00)Date of mailing of the international search report  
26 September, 2000 (26.09.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04208

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-165074, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 17 July, 1991 (17.07.91), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
A	EP, 0 377 320, A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 11 July, 1990 (11.07.90), Full text; all drawings & JP, 3-165580, A & DE, 68928319, C	1-17
A	JP, 4-240784, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 August, 1992 (28.08.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
A	JP, 7-307487, A (Kobe Steel, Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-17

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04208

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, 21/205, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, 21/20 - 21/208, H05B33/00 - 33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国実用新案登録公報 1996-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 99/34646, A (TOKYO GAS CO., LTD.) 8.7月. 1999 (08.07.99) 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
Y	EP, 0 918 100, A1 (Agency of Industrial Science and Technology) paragraph 0026 26.5月. 1999 (26.05.99) & JP, 11-157990, A	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.09.00

国際調査報告の発送日

26.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

印

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-17631, A (大阪ダイヤモンド工業) 22. 1月. 1990 (22. 01. 90) 第4頁右下欄第5行 - 第5頁右上欄第17行 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 5-140550, A (株式会社日立製作所) 8. 6月. 1993 (08. 06. 93) 段落0018 (ファミリーなし)	1-17
Y	EP, 0 390 209, A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 03. 10月. 1990 (03. 10. 90) abstract & JP, 2-260470, A	6
A	JP, 3-165074, A (出光石油化学株式会社) 17. 7月. 1991 (17. 07. 91) 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
A	EP, 0 377 320, A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 11. 7月. 1990 (11. 07. 90) 全文, 全図 & JP, 3-165580, A & DE, 68928319, C	1-17
A	JP, 4-240784, A (住友電気工業株式会社) 28. 8月. 1992 (28. 08. 92) 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, 7-307487, A (株式会社神戸製鋼所) 21. 11月. 1995 (21. 11. 95) 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17